

Le glissement à la paroi d'un mélange de caoutchouc naturel

F. Dimier, B. Vergnes, M. Vincent

*Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635,
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France.*

Reçu le 4 mars 2002 – Version finale acceptée le 14 mai 2002

Résumé : La condition de non-glissement à la paroi est l'hypothèse de départ de nombreux calculs d'écoulements dans les procédés de mise en forme. Si cette condition n'est pas remplie, il en découle des erreurs dans la détermination des grandeurs rhéologiques. Le phénomène de glissement à la paroi est fréquemment rencontré pour les mélanges d'élastomères, pour lesquels ce glissement est souvent assimilé à un glissement apparent, résultant de la formation d'une fine couche de fluide de faible viscosité à la paroi. Dans cette étude, la caractérisation rhéologique d'un mélange à base de caoutchouc naturel est effectuée sur un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement et la méthode de dépouillement adoptée est la méthode de Mooney. Cette méthode est toutefois prise en défaut aux fortes contraintes de cisaillement à la paroi. Une interprétation est proposée pour expliquer ce résultat.

Mots-clé : caoutchouc, glissement, Mooney, rhéométrie capillaire

Abstract : The present work was devoted to an investigation of wall slip during a capillary flow of a filled rubber compound. The wall slip of rubber compounds generally occurs by discharge of low-viscous liquids from flowing multicomponent systems into the near-wall layer. Wall slip effects in rheological measurements can lead to false interpretations. In this study, slip velocity was measured on a natural rubber formulation with a capillary rheometer using the Mooney method (with capillaries of different radii). It was found that, at low shear stress, the slip velocity depends on shear stress by a power law. Nevertheless, this method is not applicable at high shear stress. An explanation is given to interpret this result.

1 Introduction

Les formulations d'élastomères sont souvent des mélanges très hétérogènes, faisant apparaître certaines spécificités rhéologiques de ces matériaux comme un seuil d'écoulement ou un glissement à la paroi [1].

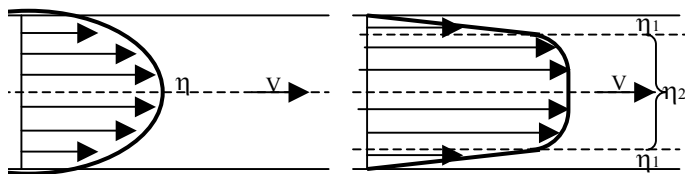


Fig. 1. Interprétation du glissement à la paroi des élastomères d'après Uhland [3]

Le glissement à la paroi des mélanges de caoutchouc est un phénomène complexe, fortement influencé par la présence d'agents de mise en œuvre, tels les plastifiants ou les cires. Le glissement peut se manifester par la migration de

certains de ces agents de mise en œuvre vers l'interface caoutchouc - métal. Par exemple, Wiegrefe [2] met en évidence par analyse chimique de la surface, lors de l'écoulement d'un mélange EPDM, une migration de stéarate de zinc. La couche à la paroi étant plus fluide, l'énergie dissipée au cours de son cisaillement est moins importante. La couche centrale de viscosité plus élevée est moins sollicitée dans la masse et se déplace comme un bouchon (Fig.1).

Mooney [4] a proposé une méthode de mise en évidence et de quantification du glissement, qui repose sur l'hypothèse que les relations entre la contrainte et le taux de cisaillement sont indépendantes de la géométrie. Cette méthode a parfois été prise en défaut [1], mais les autres méthodes de quantification proposées dans la littérature, par exemple par Wiegrefe [2] ou Geiger [5], font toujours apparaître une dépendance de la vitesse de glissement avec la géométrie, ce qui limite de ce fait l'application à des écoulements dans des géométries complexes.

Le problème du glissement à la paroi reste un sujet ouvert, où les interprétations des résultats sont souvent délicates et parfois contradictoires [5,6].

Dans ce travail, une formulation de caoutchouc naturel destinée à l'injection a été rendue glissante afin de permettre l'étude du phénomène de glissement, sa quantification et son interprétation.

2 Etude expérimentale

La formulation utilisée a pour base un caoutchouc naturel (CV60). Elle est chargée en noir de carbone, oxyde de zinc et acide stéarique, et plastifiée à l'aide d'une huile naphénique. Pour faciliter le glissement, 10 parts de cire de polyéthylène (Epolène N34 P) sont rajoutées (ce qui correspond à environ 6 % en masse). La formulation est préparée dans un mélangeur interne et est reprise sur un mélangeur ouvert pour incorporer la cire. L'étude rhéologique a été réalisée avec un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement, le Rhéoplast [7], qui permet une bonne homogénéisation en température du mélange. Un jeu de seize filières, avec quatre diamètres différents ($D = 0.93, 1.39, 2$ et 3 mm) et quatre longueurs différentes ($L/D = 0, 4, 8$ et 16), est utilisé. La température fixée à 120°C donne une efficacité optimale à la cire, sans risque de dégradation de la gomme.

3 Mise en évidence du glissement

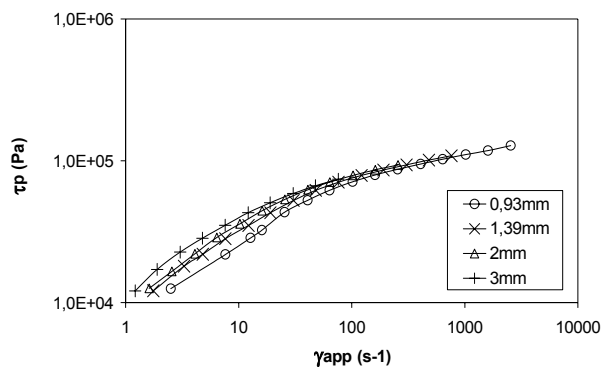


Fig. 2. Mise en évidence du glissement à la paroi

La méthode de Mooney [4] consiste à tracer les courbes d'écoulement (contrainte à la paroi, corrigée des effets d'entrée par la méthode de Bagley, en fonction du taux de cisaillement apparent) pour différents diamètres de capillaire. En l'absence de glissement, ces courbes se superposent. Par contre, l'obtention d'un éventail de courbes est révélatrice de l'existence d'un glissement à la paroi, pour peu que celles-ci soient classées par ordre de diamètres

croissants. La Fig. 2 montre le résultat obtenu pour le mélange à base de caoutchouc naturel. On constate que les courbes sont distinctes à faible cisaillement, et se rejoignent pour se superposer au-dessus de 100 s^{-1} .

4 Quantification du glissement par la méthode de Mooney

On suppose que le débit volumique total (Q_T) est la somme de deux composantes : l'une liée à l'écoulement en cisaillement, supposé indépendant du glissement, (Q_{sg}), et l'autre liée au glissement (Q_g) :

$$Q_T = Q_{sg} + Q_g \quad (1)$$

ce qui peut s'exprimer par :

$$\frac{\pi R^3 \dot{\gamma}_{app}}{4} = \frac{\pi R^3 \dot{\gamma}_{sg}}{4} + \pi R^2 V_g \quad (2)$$

soit :

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_{sg} + \frac{4V_g}{R} \quad (3)$$

où $\dot{\gamma}_{app}$ est le taux de cisaillement apparent avec glissement, $\dot{\gamma}_{sg}$ le taux de cisaillement apparent sans glissement, R le rayon du capillaire et V_g la vitesse de glissement.

En traçant, pour chaque contrainte de cisaillement τ_p , le taux de cisaillement apparent en fonction de l'inverse du rayon, on obtient une droite de pente $4V_g$ et dont l'ordonnée à l'origine donne le taux de cisaillement apparent sans glissement.

4.1 Détermination des paramètres de la loi de glissement.

On pourrait interpréter les résultats de la Fig. 2 en supposant qu'il existe un glissement à bas taux de cisaillement, qui s'annule au-delà de 100 s^{-1} [8]. En fait, comme on le verra par la suite, cette interprétation est erronée et le mélange considéré glisse sur toute la gamme de taux de cisaillement explorée. Cependant, pour dépouiller ce glissement par la méthode de Mooney, on ne considère dans un premier temps que les points compris entre 1 et 10 s^{-1} . En effet, si l'on suppose que la loi de glissement est la même sur tout le domaine d'écoulement, on peut se limiter pour cette estimation du glissement à la partie où les courbes sont les plus distinctes les unes des autres. La Fig. 3 montre les résultats obtenus. On vérifie bien que les graphes de Mooney sont des droites, coupant l'axe des ordonnées du

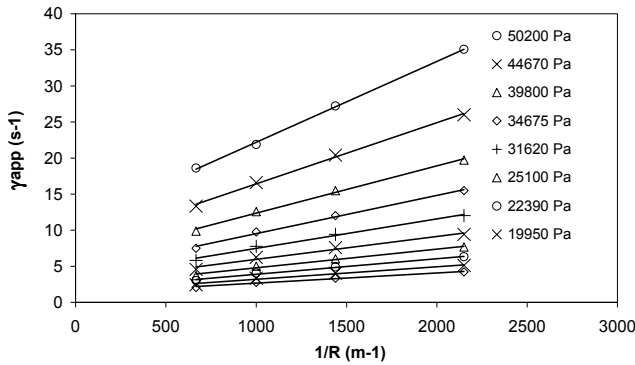


Fig. 3. Graphes de Mooney à faible cisaillement pour les différentes contraintes de cisaillement à la paroi

côté positif. Lorsque l'on trace la vitesse de glissement que l'on peut en déduire en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi, on obtient une droite en échelle logarithmique (Fig. 4). On peut donc écrire la vitesse de glissement suivant une loi de Norton-Hoff :

$$\tau_p = \alpha K V_g^p \quad (4)$$

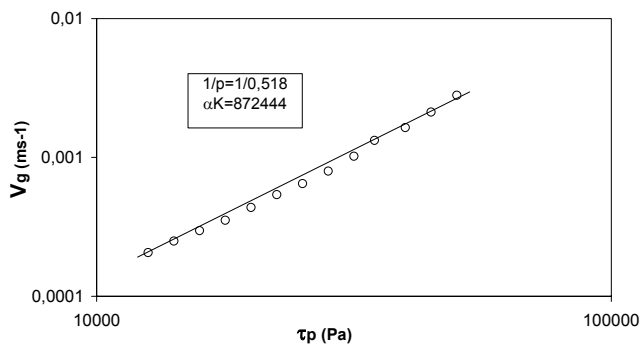


Fig. 4. Détermination des paramètres de la loi de glissement

La pente de la droite donne la valeur de $1/p$ et son ordonnée à l'origine permet d'accéder au paramètre αK . On obtient ainsi les paramètres suivants :

$$\alpha K = 872\,444 \text{ Pa.m}^{-p}.\text{s}^p$$

$$p = 0.518$$

Ces valeurs sont assez différentes de ce que l'on peut trouver dans la littérature pour des produits à base d'élastomères de synthèse [9].

4.2 Détermination des paramètres de la loi d'écoulement

Les graphes de Mooney nous permettent aussi de calculer, pour chaque contrainte à la paroi, le taux de cisaillement apparent sans glissement $\dot{\gamma}_{sg}$. En

traçant la contrainte de cisaillement à la paroi en fonction de ce taux de cisaillement sans glissement, on obtient une courbe d'écoulement (Fig. 5) qui peut être ajustée par le modèle de Cross :

$$\tau_p = \frac{A \dot{\gamma}_{sg}}{1 + B \dot{\gamma}_{sg}^{1-n}} \quad (5)$$

L'ajustement permet d'obtenir les paramètres de la loi rhéologique, A , B et n (avec $K = A/B$) :

$$A = 24000 \text{ Pa.s}$$

$$B = 0.55 \text{ s}^{1-n}$$

$$K = A/B = 43636 \text{ Pa.s}^n$$

$$n = 0.125$$

5 Discussion

Les paramètres du modèle de Cross sont proches de ceux obtenus pour la formulation de mélange équivalente ne contenant pas de cire, formulation qui ne glisse pas à la paroi ($A = 28000$, $B = 0.58$, $n = 0.14$). Ce résultat montre que la quantité de cire incorporée, 10 parts pour cent de gomme pure, n'est pas trop élevée. La cire intervient donc sur le comportement rhéologique essentiellement par son effet glissant.

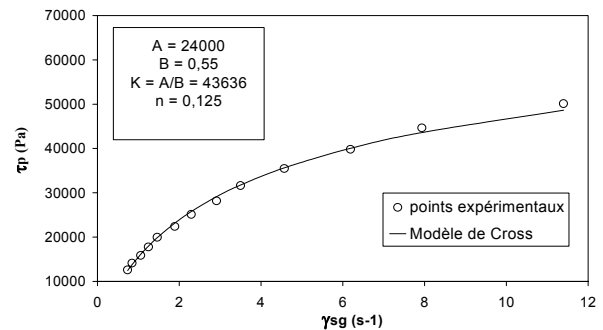


Fig. 5. Détermination des paramètres de la loi d'écoulement.

Comme expliqué précédemment, la méthode de Mooney est prise en défaut lorsque la contrainte de cisaillement est trop élevée, les courbes d'écoulement pour les différents diamètres se rejoignant aux fortes contraintes. Ce résultat impliquerait à première vue que la vitesse de glissement à la paroi s'annule. Or, la loi de Norton-Hoff (Eq. 4) montre au contraire que plus la contrainte est élevée et plus la vitesse de glissement est grande.

L'explication de ce paradoxe est donnée en comparant l'évolution du rapport entre la vitesse de glissement et la vitesse moyenne d'écoulement (Fig.

6), obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\frac{V_g}{V} = \frac{(\tau_p / \alpha K)^{1/p}}{(\tau_p / \alpha K)^{1/p} + (R/4)\dot{\gamma}_{sg}} \quad (6)$$

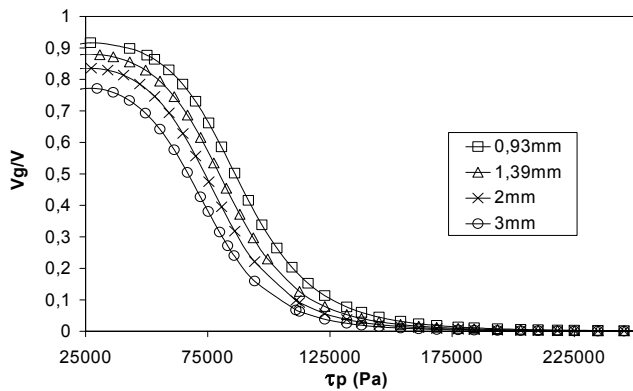


Fig. 6. Evolution de l'écoulement dû au glissement par rapport à l'écoulement total.

L'analyse de la courbe obtenue sur la Fig. 6 donne deux résultats :

- aux faibles contraintes de cisaillement, le rapport tend vers un, l'écoulement dû au cisaillement est faible par rapport à l'écoulement dû au glissement.
- aux fortes contraintes de cisaillement, le rapport tend vers zéro, l'écoulement dû au cisaillement est beaucoup plus important que l'écoulement dû au glissement, bien que celui-ci ait augmenté par rapport aux faibles contraintes.

Ceci est illustré par la Fig. 7 où l'on distingue les deux types d'écoulement, celui dû au glissement (Q_g) et celui dû à l'écoulement de cisaillement (Q_{sg}).

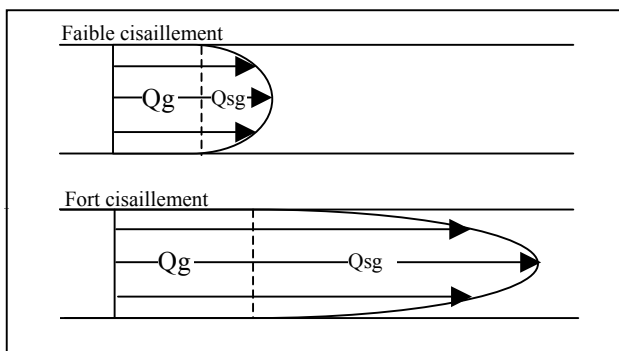


Fig. 7. Interprétation du phénomène de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement

Une fois les paramètres des différentes lois obtenus, il est possible de retracer la courbe d'écoulement obtenue en combinant la loi de Norton-Hoff (Eq. 4) avec le modèle de Cross (Eq. 5) (Fig. 8). On constate que le modèle proposé permet de bien décrire l'allure des courbes expérimentales.

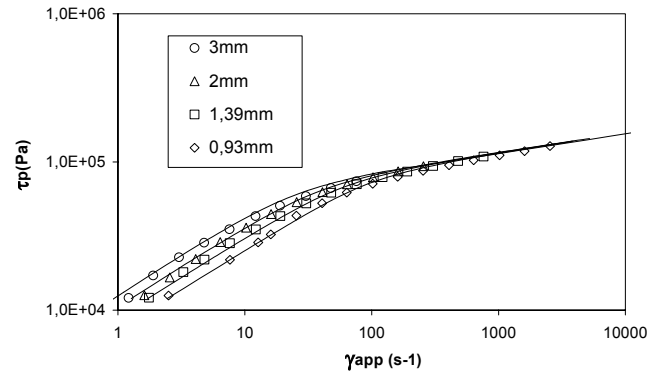


Fig. 8. Comparaison des courbes d'écoulement expérimentales (points) et théoriques (traits pleins)

De même, après avoir appliqué la correction de Rabinowitch au taux de cisaillement apparent obtenu avec le modèle de Cross, on peut tracer l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé (Fig. 9).

La courbe de viscosité sans glissement obtenue avec le modèle de Cross met en évidence l'influence du glissement aux faibles taux de cisaillement à la paroi. Par contre, aux plus forts cisaillements, l'effet du glissement devient négligeable, si bien que les courbes se confondent avec la courbe de viscosité sans glissement.

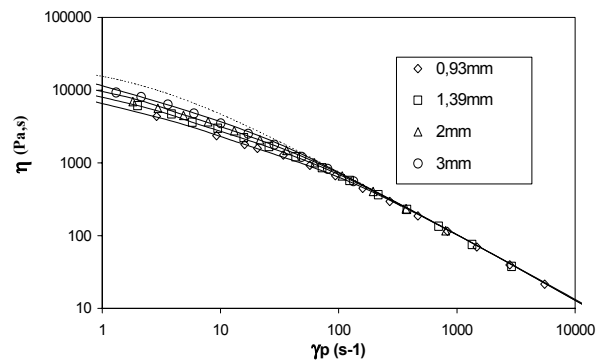


Fig. 9. Comparaison des courbes de viscosité expérimentales et théoriques. En pointillé est tracée la viscosité sans glissement obtenue à partir du modèle de Cross

Les résultats obtenus montrent la validité de la méthode de dépouillement proposée, qui couple une loi de Norton-Hoff pour le glissement et le modèle de Cross pour l'écoulement sous cisaillement. Cette méthode avait aussi été appliquée avec succès il y a quelques années au cas des formulations glissantes de PVC [10].

6 Conclusion

L'étude rhéologique des formulations à base d'élastomère est souvent complexe à cause des phénomènes de glissement à la paroi. L'étude de ce problème sur une formulation à base de caoutchouc naturel a permis de valider la méthode de dépouillement de Mooney, en adoptant une loi de glissement de type Norton-Hoff et une loi d'écoulement suivant le modèle de Cross. Les résultats obtenus permettent de donner une interprétation à « l'incohérence » que fait apparaître la méthode de Mooney aux fortes contraintes de cisaillement à la paroi : l'explication en est que, aux contraintes de cisaillement élevées, le glissement ne contribue plus que de façon négligeable à l'écoulement.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme "Performances" financé par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. Nous remercions nos partenaires industriels, Snecma Moteurs, Avon Spencer Moulton, Michel Baulé S.A. et le LRCCP, pour leur collaboration à ce projet.

Références

1. P. Mourniac, *Le problème du glissement à la paroi dans les écoulements de mélanges d'élastomères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1991)
2. S. Wiegrefe, *Untersuchungen zum Wandgleitverhalten von EPDM und SBR*, Kautsch. Gummi Kunst., 44, 216-221 (1991)
3. E. Uhland, *Modell zu Beschreibung des Fließens wand gleitender Substanzen durch Düsen*, Rheol. Acta, 15, 30 (1976)
4. M. Mooney, *Explicit formulas for slip and fluidity*, J. Rheol., 2, 210-222 (1931)
5. K. Geiger, *Rheologische Charakterisierung von EPDM-Kautschukmischungen mittels Kapillarrheometer Systemen*, Kautsch. Gummi Kunst., 42, 273-283 (1989)
6. B. Vergnes, S. d'Halewyn, M.F. Boubé, *Wall slip and instabilities in the flow of EPDM compounds*, in : Theoretical and Applied Rheology, P. Moldenaers, R. Keunings, Eds., Elsevier, Amsterdam (1992)
7. J.P. Villemaire, *Etude d'un rhéomètre à pré-cisaillement: le Rhéoplast. Application à la mesure du comportement visqueux*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1993)
8. M.F. Boubé, A. de Lamy, P. Olivier, *Caractérisation rhéologique appliquée à la modélisation de l'écoulement du caoutchouc lors de sa transformation*, Cahiers Rhéol., 14, 97-106 (1995)
9. P. Mourniac, J.F. Agassant, B. Vergnes, *Determination of the wall slip velocity in the flow of a SBR compound*, Rheol. Acta, 321, 565-574 (1992)
10. J.F. Gobeau, *Etude expérimentale et simulation numérique 3D par éléments finis de l'écoulement dans les filières d'extrusion de profilés PVC*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1996)